

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-059030

(43)Date of publication of application : 28.02.2003

(51)Int.CI.

G11B 5/706
C01G 49/00
H01F 1/11

(21)Application number : 2001-249102

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.2001

(72)Inventor : JINBO NOBORU

(54) HEXAGONAL FERRITE POWDER AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide hexagonal ferrite powder satisfactory in dispersibility and giving a coating type magnetic recording medium satisfactory in shelf storage, running durability and electromagnetic transducing characteristics, wherein salt formation is reduced and to provide the magnetic recording medium.

SOLUTION: The hexagonal ferrite powder contains 0-100 ppm total of water soluble anions (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and PO₄³⁻). The magnetic recording medium contains the hexagonal ferrite powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-59030

(P2003-59030A)

(43)公開日 平成15年2月28日(2003.2.28)

(51)Int.Cl.
G 11 B 5/706
C 01 G 49/00
H 01 F 1/11

識別記号

F I
G 11 B 5/706
C 01 G 49/00
H 01 F 1/11

テ-マコ-ド(参考)
4 G 0 0 2
C 5 D 0 0 6
L 5 E 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全14頁)

(21)出願番号 特願2001-249102(P2001-249102)

(22)出願日 平成13年8月20日(2001.8.20)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 神保 昇
神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平 (外4名)
F ターム(参考) 4G002 AA08 AA12 AB02 AD04 AE03
5D006 BA06
5E040 AB03 CA06

(54)【発明の名称】六方晶系フェライト粉末及びそれを含む磁気記録媒体

(57)【要約】

【課題】分散度が良好でかつ塩の生成が低減され、保存性、走行耐久性及び電磁変換特性の良好な塗布型磁気記録媒体を与える六方晶系フェライト粉末及び当該磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】水溶性アニオン(C 1⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻及びPO₄³⁻)の総和が0~100 ppmである六方晶系フェライト粉末。上記六方晶系フェライト粉末を含有する磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性アニオン (Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 及び PO_4^{3-}) の総和が $0 \sim 100 \text{ ppm}$ であることを特徴とする六方晶系フェライト粉末。

【請求項2】 支持体上に磁性層を有する磁気記録媒体において、磁性層は請求項1記載の六方晶系フェライト粉末を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は磁気テープ等の磁気記録媒体に関し、特に強磁性粉末や結合剤を主体とする磁性塗料を支持体上に塗布して磁性層を形成した塗布型の磁気記録媒体に関連し、再生に磁気抵抗効果を利用したMRヘッドを使用したシステムで使用すると特に好適である磁性層の分散度の良好な高密度記録用磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】塗布型の磁気記録媒体は、ポリエチレンテレフタレート等の非磁性支持体と、この支持体に、強磁性粉末を樹脂バインダ液中に均一に分散された磁性塗料を塗布してなる磁性層とで構成されている。上記磁性粉末としては従来よりアーフェロード等の針状強磁性粉末が用いられてきたが、近年では記録密度の向上を狙って六方晶フェライトの超微粒子磁性粉末を用いたものが開発されており一部実用化も進められている。

【0003】一般的に、磁性粉末の樹脂バインダー液中の分散挙動を支配する因子としては、磁性粉末粒子同士の静磁気的相互作用などに起因する凝集の進行、及び磁性粉末表面とバインダー液との界面化学的相互作用に起因する分散の進行があげられる。

【0004】バインダー液と粉末表面との界面化学的相互作用は、粉末の表面積に比例して起こると考えられる。特に最近の高密度化に伴う強磁性粉末の微細化により益々分散することが難しくなってきていている。

【0005】ところで、六方晶フェライトの微粒子を磁性粉末に用いる場合は、当該微粒子の形状が板状であるために磁気的相互作用が大きいこと、及び磁性粉末一つ一つが単結晶であり多結晶の集合体で形成される従来の針状粒子に比べ粉末表面の凹凸等の微細構造を取りにくくことに起因する分散の困難さ、ならびに分散安定性の欠如が指摘されてきた。このために、塗布して得られる媒体の表面は高密度記録に十分適した表面精度に仕上がっていなかった。

【0006】かかる指摘に対し、従来は有機物コートによる表面処理等が提案されてきたが十分な効果を見出すには至らなかった。また混練処理とサンドミル分散等を組み合わせても分散性向上、塗膜強度向上及び塗膜の平滑化に限界があった。

【0007】また、機器の小型化、記録再生信号の質の向上、記録の長時間化、記録容量の増大等が実現される

につれて、磁気記録媒体が使用される環境は従来よりも拡大している。各種環境で使用および保管された時、通常の環境で使用する場合と同等の安定した走行性が必要である。特に、支持体上に非磁性粉末と結合剤を主体とする非磁性層及び六方晶系フェライト粉末と結合剤を主体とする磁性層が該非磁性層の上層にある少なくとも2層以上の複数の層を設けた磁気記録媒体は、原理的に自己減磁が少なくかつ表面粗さを小さくできるのでスペーシングロスが少ない高性能な磁気記録媒体である。しかしながら、上層に使用される六方晶系フェライト粉末の含有不純物による表面特性の変化や塩の生成等により、高温高湿条件で保存後走行させると摩擦係数が増加し、磁性層の削れが生じ、ガイドボール汚れ、ひいてはヘッド汚れが生じ、ドロップアウト (DO) やミッキングパルス (MP) が増加したり、極端な場合は張り付き現象等が発生し走行停止する等の問題が生じることがある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、分散度が良好でかつ塩の生成が低減され、保存性、走行耐久性及び電磁変換特性の良好な塗布型磁気記録媒体を与える六方晶系フェライト粉末及び当該磁気記録媒体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、水溶性アニオン (Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 及び PO_4^{3-}) の総和が $0 \sim 100 \text{ ppm}$ であることを特徴とする六方晶系フェライト粉末に関し、また本発明は、支持体上に磁性層を有する磁気記録媒体において、磁性層は上記六方晶系フェライト粉末を含有することを特徴とする磁気記録媒体に関する。本発明の好ましい態様は、以下の通りである。

(1) 水溶性カチオン (Na^+ 、 Mg^{2+} 及び Ca^{2+}) の総和が $0 \sim 100 \text{ ppm}$ である上記六方晶系フェライト粉末。

(2) 平均板径が $10 \sim 35 \text{ nm}$ であり、抗磁力 H_c が $1700 \sim 5000 \text{ Oe}$ ($136 \sim 400 \text{ kA/m}$) である上記六方晶系フェライト粉末。

(3) ベンゾヒドロキサム酸との鉄錯体形成量が $0 \sim 10 \text{ ppm}$ である上記六方晶系フェライト粉末。

(4) 上記(1)、(2)または(3)の六方晶系フェライト粉末を含む磁気記録媒体。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の六方晶系フェライト粉末について詳細に説明する。

【六方晶系フェライト粉末】磁性層に使用する強磁性六方晶系フェライト粉末について説明する。本発明は六方晶系フェライト粉末から遊離する特定水溶性アニオン量を特定したものであり、また好ましくは当該水溶性アニオン量に加えて特定水溶性カチオン量をも特定したものである。本願明細書において六方晶系フェライト粉末の

上記水溶性アニオン量 (ppm) は、六方晶系フェライト粉末 5 g を蒸留水 100 ml に加え 1 時間攪拌抽出し、上澄みを濾過した滤液を使用し、イオンクロマト (IC) で測定した値を指し、六方晶系フェライト粉末単位質量当りの Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 及び PO_4^{3-} の総和の質量である。本願明細書において六方晶系フェライト粉末の上記水溶性カチオン量 (ppm) は、六方晶系フェライト粉末 5 g を蒸留水 100 ml に加え 1 時間攪拌抽出し、上澄みを濾過した滤液を使用し、ICP (誘導結合プラズマ発光分析法) で測定した値を指し、六方晶系フェライト粉末単位質量当りの Na^+ 、 Mg^{2+} 及び Ca^{2+} の総和の質量である。尚、水溶性カチオンの分析には、原子吸光法、イオンクロマトを用いることもでき、適宜組み合わせて分析してもよい。上記のように水溶性アニオン、更には水溶性カチオン量を制御する手段としては、特に制限はないが、基本的には、該元素を含まないか含有量の少ない原料を選択使用するか、六方晶系フェライト粉末調製過程における各反応系において混入する該元素を洗浄等により適宜除去する工程を設けるか、あるいは該元素が生成しないような反応系を採用すればよい。このように本発明の六方晶系フェライト粉末は、水溶性アニオン、更には水溶性カチオン量を制御したことにより、磁気記録媒体に用いた際に金属塩や脂肪酸塩等の生成を抑制し、出力や C/N 等の電磁変換特性の悪化もなく、優れた保存性を有した磁気記録媒体を提供できる。

【0011】また、本発明の六方晶系フェライト粉末は、ベンゾヒドロキサム酸との鉄錯体形成量が 0 ~ 10 ppm であることが好ましい。本願明細書において六方晶系フェライト粉末の上記鉄錯体形成量は、六方晶系フェライト粉末 2 g を精製したベンゾヒドロキサム酸のエタノール溶液 0.05 mol/l / 150 ml に浸漬し 25 °C で 20 時間保持後、溶液を濾過し滤液の吸光度を測定し、検量線より六方晶系フェライト粉末単位質量当りの鉄イオン質量 (ベンゾヒドロキサム酸鉄錯体中の鉄イオン質量) を求めたものである。当該鉄錯体形成量を上記範囲に制御する手段としては、特に限定されないが、六方晶系フェライト粉末の表面に水和アルミニナ層や水和アルミニナと酸化亜鉛層を形成すること、六方晶系フェライト粉末表面を $\text{pKa} 4.0$ 以下の吸着物質およびその塩で処理すること等が挙げられる鉄錯体形成量を上記範囲とすることにより上記効果が更に増強される。

【0012】本発明の六方晶系フェライト粉末の結晶構造もしくは基本組成は特に制限はないが、例えば、以下のものが例示される。鉄あるいは鉄を置換した金属の平均価数が 3 価である BaFe_3O_5 に代表される結晶構造もしくは基本組成が M 型マグネットプランバイト六方晶系フェライト；2 価金属 (以下 M という) の存在する $\text{BaM}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ に代表される結晶構造もしくは基本組成が W 型マグネットプランバイト六方晶系フェライト；B

a MFe_3O_5 に代表される結晶構造もしくは基本組成が Y 型マグネットプランバイト六方晶系フェライト； $\text{Ba}_2\text{M}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ に代表される結晶構造もしくは基本組成が Z 型マグネットプランバイト六方晶系フェライト；さらにはこれら六方晶系フェライトの表面にスピネル系フェライトをエビタキシャルに複合化させたいわゆる複合タイプの六方晶系フェライトが用いられる。

【0013】ここに六方晶系フェライトの組成式中の M、およびスピネル系フェライトを構成する 2 価の金属としては、Co、Fe、Ni、Mn、Mg、Cu 及び Zn が例示される。

【0014】本発明の六方晶系フェライト粉末の平均板径は、10 ~ 35 nm が好ましい。当該平均板径が 10 nm 未満では磁化量の低下が著しいため記録媒体には適さず、35 nm を越えるとノイズ成分が大きくなり高密度記録には適さない。また、本発明に用いる六方晶系フェライト粉末は、板径の変動係数が好ましくは 30% 以下、特に 28% 以下であることが好ましい。変動係数は $100 \times \sigma / \text{平均板径}$ より求められる。σ は板径の標準偏差を示す。また、板厚についても、変動係数が好ましくは 30% 以下、特に 26% 以下であることが好ましい。

【0015】一方、六方晶系フェライト粉末の厚さに対する板径の比で表わされる板状比の算術平均である平均板状比は 2 ~ 5 が好ましい。当該比が、2 未満では六方晶系フェライト粉末の製造が困難であり、5 を越えると磁気的凝集力が分散力に比べて優勢となるため、分散が困難となるからである。板状比の変動係数も 30% 以下が好ましい。

【0016】本明細書において、六方晶系フェライト粉末やカーボンブラックのように種々の粉体のサイズ (以下、「粉体サイズ」と言う) は、高分解能透過型電子顕微鏡写真及び画像解析装置より求められる。高分解能透過型電子顕微鏡写真の粉体の輪郭を画像解析装置でなぞり、粉体のサイズを求めることができる。即ち、粉体サイズは、①粉体の形状が針状、紡錘状、柱状 (ただし、高さが底面の最大長径より大きい) 等の場合は、粉体を構成する長軸の長さ、即ち長軸長で表され、②粉体の形状が板状乃至柱状 (ただし、厚さ乃至高さが板面乃至底面の最大長径より小さい) 場合は、その板面乃至底面の最大長径、即ち板径で表され、③粉体の形状が球形、多面体状、不特定形等であって、かつ形状から粉体を構成する長軸を特定できない場合は、円相当径で表される。

【0017】また、該粉体の平均粉体サイズは、上記粉体サイズの算術平均であり、約 500 個の粉体について上記の如く測定を実施して求めたものである。また、該粉体の平均針状比は、上記測定において粉体の短軸の長さ、即ち短軸長を測定し、各粉体の (長軸長 / 短軸長) の値の算術平均を指す。ここで、短軸長とは、上記粉体サイズの定義で①の場合は、粉体を構成する短軸の長さ

を、同じく②の場合は、厚さ乃至高さを各々指し、③の場合は、長軸と短軸の区別がないから、(長軸長/短軸長)は、便宜上1とみなす。そして、粉体の形状が特定の場合、例えば、上記粉体サイズの定義①の場合は、平均粉体サイズを平均長軸長と言い、同定義②の場合は平均粉体サイズを平均板径と言い、(板径/厚さ乃至高さ)の算術平均を平均板状比という。同定義③の場合は平均粉体サイズを平均粒子径という。

【0018】本発明の六方晶系フェライト粉末の製造方法としては、ガラス結晶化法、水熱合成法、共沈法、フランクス法などいかなる方法によってもよい。いずれの方法においても、所定の水溶性アニオン、更には水溶性カチオン量に調整されると共に、形状分布及び粒径分布がシャープになる条件を見出すことが高密度達成には重要である。中でも水熱合成法が好ましい。本発明の六方晶系フェライト粉末は、飽和磁化 σ_s が40~80A·m²/kgが好ましく、45~70A·m²/kgが更に好ましく、抗磁力Hcが1700~5000Oe(136~400kA/m)が好ましく、170~350Oe(136~280kA/m)が更に好ましく、BET法による比表面積(S_{BET})が40~120g/m²が好ましく、45~110g/m²が更に好ましい。該磁性粉のpHは用いる結合剤との組み合わせにより最適化することが好ましいが、通常、pH4~12、好ましくは5.5~10である。

【0019】次に本発明の六方晶系フェライト粉末を用いた磁気記録媒体についてその構成要素毎に詳述する。

【磁性層】本発明の磁気記録媒体は、六方晶系フェライト粉末を有する磁性層を支持体の片面だけでも、両面に設けても良い。その片側に設けられている磁性層は単層でも互いに組成の異なる複層でもよい。また、支持体と磁性層の間に非磁性層(下層ともいう)を設けてもよい。本発明は、下層の上に磁性層を設けた構成が好ましい。この場合の磁性層を上層または上層磁性層ともいう。上層は下層を同時または逐次塗布後、下層が潤湿状態の内に設けるウェット・オン・ウェット(W/W)でも、下層が乾燥した後に設けるウェット・オン・ドライ(W/D)にでも形成できる。生産率の点でW/Wが好ましい。W/Wでは上層/下層が同時に形成できるため、カレンダー工程などの表面処理工程を有効に活用でき、薄層でも上層磁性層の表面粗さを良化できる。

【0020】【下層】次に下層に関する詳細な内容について説明する。下層としては非磁性無機粉末と結合剤を主体とするものが好ましい。下層に用いられる非磁性無機粉末としては、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、等の無機化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば α -化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、ヘマタイト、ゲ

ータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タンクスチン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組み合わせて使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 α -酸化鉄である。これら非磁性無機粉末の平均粒子径は0.005~2μmが好ましいが、必要に応じて平均粒子径の異なる非磁性無機粉末を組み合わせたり、単独の非磁性無機粉末でも粒径分布を広げて同様の効果をもたらせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性無機粉末の平均粒子径は0.01μm~0.2μmである。特に、非磁性無機粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径0.08μm以下が好ましく、針状金属酸化物である場合は、平均長軸長が0.3μm以下が好ましく、0.2μm以下がさらに好ましい。タップ密度は通常、0.05~2g/ml、好ましくは0.2~1.5g/mlである。非磁性無機粉末の含水率は通常、0.1~5質量%、好ましくは0.2~3質量%、更に好ましくは0.3~1.5質量%である。非磁性無機粉末のpHは通常、2~11であるが、pHは5.5~10の間が特に好ましい。非磁性無機粉末のS_{BET}は通常、1~100m²/g、好ましくは5~80m²/g、更に好ましくは10~70m²/gである。非磁性無機粉末の結晶子サイズは0.004μm~1μmが好ましく、0.04μm~0.1μmが更に好ましい。DBP(ジブチルフタレート)を用いた吸油量は通常、5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、更に好ましくは20~60ml/100gである。比重は通常、1~1.2、好ましくは3~6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。モース硬度は4以上、10以下のものが好ましい。非磁性無機粉末のSA(ステアリン酸)吸着量は1~20μmol/m²、好ましくは2~15μmol/m²、さらに好ましくは3~8μmol/m²である。pHは3~6の間にあることが好ましい。これらの非磁性無機粉末の表面には表面処理によりAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、SnO₂、Sb₂O₃、ZnO、Y₂O₃が存在するが好ましい。特に分散性に好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂であるが、更に好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、ZrO₂である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナを存在させた後にその表層をシリカを存在させる方法、またはその逆の方法を探ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。本発明の下層に用いられる非磁性無

機粉末の具体的な例及び製造法としては、WO98/35345に記載のものが例示される。

【0021】下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗R_sを下げること、光透過率を小さくすることができるとともに、所望のマイクロピッカース硬度を得る事ができる。また、下層にカーボンブラックを含ませることで潤滑剤貯蔵の効果をもたらすことも可能である。カーボンブラックの種類はゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。下層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

【0022】下層のカーボンブラックのS _{BET}は通常、100～500m²/g、好ましくは150～400m²/g、DBP吸油量は20～400ml/100g、好ましくは30～400ml/100gである。カーボンブラックの平均粒子径は通常、5nm～80nm、好ましくは10～50nm、さらに好ましくは10～40nmである。平均粒子径が80nmより大きいカーボンブラックを少量含んでもかまわない。カーボンブラックのpHは2～10、含水率は0.1～10%、タップ密度は0.1～1g/mlが好ましい。

【0023】下層に用いられるカーボンブラックの具体的な例は、WO98/35345に記載のものが挙げられる。これらのカーボンブラックは上記非磁性無機粉末（カーボンブラックは包含しない）に対して50質量%を越えない範囲、非磁性層総質量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組み合わせて使用することができる。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

【0024】また下層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記されているようなものが使用できる。

【0025】下層あるいは後述のパック層の結合剤樹脂、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は以下に記載する磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤樹脂量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0026】【結合剤】本発明に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂として

は、ガラス転移温度が-100～150°C、数平均分子量が1,000～200,000、好ましくは10,000～100,000、重合度が約50～1000程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組み合わせて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組み合わせ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。

【0027】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためにには必要に応じ、-COOM、-SO₃M、-OSO₃M、-P=O(OM)₂、-O-P=O(OM)₂、（以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基）、-NR₂、-N'R₂（Rは炭化水素基）、エポキシ基、-SH、-CN、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものを用いることが好ましい。このような極性基の量は10⁻¹～10⁻⁶モル/gであり、好ましくは10⁻²～10⁻⁶モル/gである。これら極性基以外にポリウレタン分子末端に少なくとも1個ずつ、合計2個以上のOH基を有することが好ましい。OH基は硬化剤であるポリイソシアネートと架橋して3次元の網状構造を形成するので、分子中に多数含むほど好ましい。特にOH基は分子末端にある方が硬化剤との反応性が高いので好ましい。ポリウレタンは分子末端にOH基を3

個以上有することが好ましく、4個以上有することが特に好ましい。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が通常、-50~150°C、好ましくは0°C~100°C、特に好ましくは30~100°C、破断伸びが100~2000%、破断応力は通常、0.05~10Kg/mm² (≈0.49~98MPa)、降伏点は0.05~10Kg/mm² (≈0.49~98MPa) が好ましい。このような物性を有することにより、良好な機械的特性を有する塗膜が得られる。

【0028】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としては塩化ビニル系共重合体としてユニオンカーバイト社製VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、ポリウレタン樹脂として日本ポリウレタン社製ニッボランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスピオン6109、7209、東洋紡社製バイロンUR8200、UR8300、UR-8700、RV530、RV280、大日精化社製ポリカーボネートポリウレタン、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製ポリウレタン、MX5004、三洋化成社製ポリウレタン、サンブレンSP-150、旭化成社製ポリウレタン、サランF310、F210などが挙げられる。

【0029】非磁性層に用いられる結合剤は非磁性無機粉末に対し、また磁性層に用いられる結合剤は六方晶系フェライト粉末に対し、5~50質量%の範囲、好ましくは10~30質量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5~30質量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2~20質量%、ポリイソシアネートは2~20質量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば、微量の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合は、ポリウレタンのみまたはポリウレタンとイソシアネートのみを使用することも可能である。

【0030】本発明の磁気記録媒体が二層以上で構成される場合、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ各層とで変えることはもちろん可能である。

り、むしろ各層で最適化すべきであり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、各層でバインダー量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層のバインダー量を増量することが有効であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするためには、非磁性層のバインダー量を多くして柔軟性を持たせることができる。

【0031】本発明に用いられるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、オートルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等が挙げられる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネットL、コロネットHL、コロネット2030、コロネット2031、ミリオネットMR、ミリオネットMTL、武田薬品社製、タケネットD-102、タケネットD-110N、タケネットD-200、タケネットD-202、住友バイエル社製、デスマジュールL、デスマジュール1L、デスマジュールN、デスマジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組み合わせで各層とも用いることができる。

【0032】[カーボンブラック、研磨剤] 本発明の磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。S_{BET}は5~500m²/g、DBP吸油量は10~400ml/100g、平均粒子径は5nm~300nm、pHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1g/cc、が好ましい。具体的には、WO98/35345に記載のもが挙げられる。

【0033】カーボンブラックは磁性層の帶電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って、本発明が多層構成の場合には各層でその種類、量、組み合わせを変え、粒子径、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。

【0034】本発明は研磨剤を磁性層等に用いることができる。研磨剤としてはα化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、コランダム、人造ダイアモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上

11

の公知の材料が単独または組み合わせて使用される。また、これらの研磨剤同士の複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の平均粒子径は0.01~2μmが好ましく、特に電磁変換特性を高めるためには、その粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて粒子径の異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒度分布を広くして同様の効果をもたらせることも可能である。タップ密度は0.3~2g/ml、含水率は0.1~5%、pHは2~11、S_{ET}は1~30m²/gが好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイクロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。具体的にはWO98/35345に記載のものが挙げられ、中でもダイアモンドを同記載のごとく用いると走行耐久性及び電磁変換特性の改善に有効である。磁性層、非磁性層に添加する研磨剤の粒径、量はむろん最適に設定すべきものである。

【0035】[添加剤] 本発明の磁性層と非磁性層に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用され、組み合わせることにより総合的な性能向上が図れる。潤滑効果を示すものとしては物質の表面同士の摩擦の際、生じる凝着を著しく作用を示す潤滑剤が使用される。潤滑剤には2つの型のものがある。磁気記録媒体に使用される潤滑剤は完全に流体潤滑か境界潤滑であるか判定することはできないが、一般的な概念で分類すれば流体潤滑を示す高級脂肪酸エステル、流動パラフィン、シリコン誘導体などや境界潤滑を示す長鎖脂肪酸、フッ素系界面活性剤、含フッ素系高分子などに分類される。塗布型媒体では潤滑剤は結合剤に溶解した状態または六方晶系フェライト粉末表面に吸着した状態で存在するものであり、磁性層表面に潤滑剤が移行してくるが、その移行速度は結合剤と潤滑剤との相溶性の良否によって決まる。結合剤と潤滑剤との相溶性が高いときは移行速度が小さく、相溶性の低いときには早くなる。相溶性の良否に対する一つの考え方として両者の溶解パラメーターの比較がある。流体潤滑には非極性潤滑剤が有効であり、境界潤滑には極性潤滑剤が有効である。

【0036】本発明においてはこれら特性の異なる流体潤滑を示す高級脂肪酸エステルと境界潤滑を示す長鎖脂肪酸とを組み合わせることが好ましく、少なくとも3種組み合わせることが更に好ましい。これらに組み合わせて固体潤滑剤を使用することもできる。固体潤滑剤としては例えば二硫化モリブデン、二硫化タンクスティングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛などが使用される。境界潤滑を示す長鎖脂肪酸としては、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐し

12

ていてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）が挙げられる。フッ素系界面活性剤、含フッ素系高分子としてはフッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩などが挙げられる。流体潤滑を示す高級脂肪酸エステルとしては、炭素数1.0~2.4の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステルなどが挙げられる。また流動パラフィン、そしてシリコン誘導体としてジアルキルポリシロキサン（アルキルは炭素数1~5個）、ジアルコキシポリシロキサン（アルコキシは炭素数1~4個）、モノアルキルモノアルコキシポリシロキサン（アルキルは炭素数1~5個、アルコキシは炭素数1~4個）、フェニルポリシロキサン、フロロアルキルポリシロキサン（アルキルは炭素数1~5個）などのシリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーンなどが挙げられる。

【0037】他の潤滑剤として炭素数12~22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12~22のアルコキシアルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、フッ素含有アルコールなどのアルコール、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレンゴリコール、ポリエチレンオキシドワックスなどのポリグリコール、アルキル磷酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミンなどが挙げられる。

【0038】帯電防止効果、分散効果、可塑効果などを示すものとしてフェニルホスホン酸、具体的には日産化学（株）社の「PPA」など、αナフチル磷酸、フェニル磷酸、ジフェニル磷酸、p-エチルベンゼンホスホン酸、フェニルホスフィン酸、アミノキノン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、などが使用できる。

【0039】本発明において使用される潤滑剤は特に脂肪酸と脂肪酸エステルが好ましく、具体的にはWO98/35345に記載のものが挙げられる。これらに加えて別異の潤滑剤、添加剤も組み合わせて使用することができる。

【0040】また、アルキレンオキサイド系、グリセリ

ン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルファン酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または磷酸エステル類、アルキルベタイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」(産業図書株式会社発行)に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明は脂肪酸エステルとしてWO98/35345に記載のようにモノエステルとジエステルを組み合わせて使用することも好ましい。

【0041】本発明の磁気記録媒体、特にディスク状磁気記録媒体の磁性層表面のオージェ電子分光法によるC/F_eピーク比は、好ましくは5～100、特に好ましくは5～80である。オージェ電子分光法の測定条件は、以下の通りである。

裝置：Φ社製PH I - 660型

測定条件：1次電子線加速電圧3 kV

試料電流 130 nA

倍率2.5~9倍

傾斜角度 30°

上記条件で、運動エネルギー (Kinetic Energy) 130~730 eV の範囲を 3 回積算し、炭素の KLL ピークと鉄の LMM ピークの強度を微分形で求め、C/F e の比をとることで求める。

【0042】一方、本発明の磁気記録媒体の上層及び下層の各層に含まれる潤滑剤量は、それぞれ六方晶系フェライト粉末又は非磁性無機粉末100質量部に対し5～3.0質量部が好ましい。

【0043】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は個々に異なる物理的作用を有するものであり、その種類、量、および相乗的効果を生み出す潤滑剤の併用比率は目的に応じ最適に定められるべきものである。非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面への塗り出しを制御する、沸点、融点や極性の異なるエスチル類を用い表面への塗り出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を中間層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。一般には潤滑剤の総量として六方晶系フェライト粉末または非磁性粉末に対し、0.1質量%～50質量%、好ましくは2～25質量%の範囲で選択される。

【0044】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗料および非磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

【0045】[層構成] 本発明の磁気記録媒体の厚み構成は支持体が通常、 $2\sim100\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\sim80\mu\text{m}$ である。コンピューターテープの支持体は、 $3.0\sim6.5\mu\text{m}$ (好ましくは、 $3.0\sim6.0\mu\text{m}$ 、更に好ましくは、 $4.0\sim5.5\mu\text{m}$)の範囲の厚さのものが使用される。支持体、好ましくは非磁性可撓性支持体と非磁性層または磁性層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。本下塗層厚みは 0.01

～0.5 μm、好ましくは0.02～0.5 μmである。帯電防止やカール補正などの効果を出すために磁性層が設けられている側と反対側の支持体にバック層を設けてもかまわない。この厚みは通常、0.1～4 μm、好ましくは0.3～2.0 μmである。これらの下塗層、バック層は公知のものが使用できる。

【0046】本発明の下層及び上層構成の磁性層の厚みは用いるヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものであるが、一般には0.05～0.5μmであり、好ましくは0.05～0.30μmである。下層の厚みは通常、0.2～5.0μm、好ましくは0.3～3.0μm、さらに好ましくは1.0～2.5μmである。なお、下層は実質的に非磁性であればその効果を發揮するものであり、たとえば不純物としてあるいは意図的に少量の磁性粉を含んでも、本発明の効果を示すものであり、本発明と実質的に同一の構成と見なすことができることは言うまでもない。実質的に非磁性層とは下層の残留磁束密度が10mT以下または抗磁力が100エルステップ(=8kA/mm)以下であることを示し、好ましくは残留磁束密度と

抗磁力をもたないことを示す。又、下層に磁性粉を含む場合は、下層の全無機粉末の $1/2$ 未満含むことが好ましい。また、下層として、非磁性層に代えて軟磁性粉末と結合剤を含む軟磁性層を形成してもよい。軟磁性層の厚みは上記下層と同様である。

【0047】また、磁性層を2層有する磁気記録媒体の場合は、非磁性層や軟磁性層は設けても設けなくともよく、例えば支持体から遠い側の磁性層を0.2~2μm、好ましくは0.2~1.5μmにし、支持体から近い側の磁性層を0.2~2μmにすることができる。

お、磁性層を単独で有する場合は、通常 $0.2 \sim 5 \mu$

m、好ましくは0.5~3 μm、さらに好ましくは0.5~1.5 μmとする。

【0048】[バック層]本発明の磁気記録媒体は、バック層を設けることができる。磁気ディスクでもバック層を設けることはできるが、一般に、コンピュータデータ記録用の磁気テープは、ビデオテープ、オーディオテープに比較して、繰り返し走行性が強く要求される。このような高い走行耐久性を維持させるために、バック層には、カーボンブラックと無機粉末が含有されていることが好ましい。

【0049】カーボンブラックは、平均粒子径の異なる二種類のものを組み合わせて使用することが好ましい。この場合、平均粒子径が10~20 nmの微粒子状カーボンブラックと平均粒子径が230~300 nmの粗粒子状カーボンブラックを組み合わせて使用することが好ましい。一般に、上記のような微粒子状のカーボンブラックの添加により、バック層の表面電気抵抗を低く設定でき、また光透過率も低く設定できる。磁気記録装置によっては、テープの光透過率を利用し、動作の信号に使用しているものが多くあるため、このような場合には特に微粒子状のカーボンブラックの添加は有効になる。また微粒子状カーボンブラックは一般に液体潤滑剤の保持力に優れ、潤滑剤併用時、摩擦係数の低減化に寄与する。一方、平均粒子径が230~300 nmの粗粒子状カーボンブラックは、固体潤滑剤としての機能を有しており、またバック層の表面に微小突起を形成し、接触面積を低減化して、摩擦係数の低減化に寄与する。

【0050】本発明に用いられる微粒子状カーボンブラック及び粗粒子状カーボンブラックとして、市販のものを用いる場合、具体的な商品としては、WO98/35345に記載のものを挙げることができる。バック層において、平均粒子径の異なる二種類のものを使用する場合、10~20 nmの微粒子状カーボンブラックと230~300 nmの粗粒子状カーボンブラックの含有比率(質量比)は、前者:後者=98:2~75:25の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは、95:5~85:15の範囲である。バック層中のカーボンブラック(二種類のものを使用する場合には、その全量)の含有量は、結合剤100質量部に対して、通常30~80質量部の範囲であり、好ましくは、45~65質量部の範囲である。

【0051】無機粉末は、硬さの異なる二種類のものを併用することが好ましい。具体的には、モース硬度3~4.5の軟質無機粉末とモース硬度5~9の硬質無機粉末とを使用することが好ましい。モース硬度が3~4.5の軟質無機粉末を添加することで、繰り返し走行による摩擦係数の安定化を図ることができる。しかもこの範囲の硬さでは、摺動ガイドポールが削られることもない。またこの無機粉末の平均粒子径は、30~50 nmの範囲にあることが好ましい。モース硬度が3~4.5

の軟質無機粉末としては、例えば、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、及び酸化亜鉛を挙げることができる。これらは、単独で、あるいは二種以上を組み合わせて使用することができる。バック層内の軟質無機粉末の含有量は、カーボンブラック100質量部に対して10~140質量部の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは、35~100質量部である。

【0052】モース硬度が5~9の硬質無機粉末を添加することにより、バック層の強度が強化され、走行耐久性が向上する。これらの無機粉末をカーボンブラックや前記軟質無機粉末と共に使用すると、繰り返し摺動に対しても劣化が少なく、強いバック層となる。またこの無機粉末の添加により、適度の研磨力が付与され、テープガイドポール等への削り屑の付着が低減する。特に軟質無機粉末と併用すると、表面の粗いガイドポールに対しての摺動特性が向上し、バック層の摩擦係数の安定化も図ることができる。硬質無機粉末の平均粒子径は80~250 nmが好ましく、100~210 nmの範囲にあることが更に好ましい。モース硬度が5~9の硬質無機質粉末としては、例えば、 α -酸化鉄、 α -アルミナ、及び酸化クロム(Cr_2O_3)を挙げることができる。これらの粉末は、それぞれ単独で用いても良いし、あるいは併用しても良い。これらの内では、 α -酸化鉄又は α -アルミナが好ましい。硬質無機粉末の含有量は、カーボンブラック100質量部に対して通常3~30質量部であり、好ましくは、3~20質量部である。

【0053】バック層に前記軟質無機粉末と硬質無機粉末とを併用する場合、軟質無機粉末と硬質無機粉末との硬さの差が、2以上(更に好ましくは、2.5以上、特に、3以上)であるように軟質無機粉末と硬質無機粉末とを選択して使用することができる。バック層には、前記それぞれ特定の平均粒子径を有するモース硬度の異なる二種類の無機粉末と、前記平均粒子径の異なる二種類のカーボンブラックとが含有されていることが好ましい。

【0054】バック層には、潤滑剤を含有させることができる。潤滑剤は、前述した非磁性層、あるいは磁性層に使用できる潤滑剤として挙げた潤滑剤の中から適宜選択して使用できる。バック層において、潤滑剤は、結合剤100質量部に対して通常1~5質量部の範囲で添加される。

【0055】[支持体]本発明に用いられる支持体は、非磁性可撓性支持体であることが好ましく、支持体の面内各方向に対し、100°C 30分での熱収縮率が0.5%以下であり、80°C 30分での熱収縮率が0.5%以下、更に好ましくは0.2%以下であることが好ましい。更に前記支持体の100°C 30分での熱収縮率及び80°C 30分での熱収縮率が前記支持体の面内各方向に対し、10%以内の差で等しいことが好ましい。支持体

は非磁性であることが好ましい。これら支持体はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、芳香族又は脂肪族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルフォン、ポリアラミド、ポリベンゾオキサゾールなどの公知のフィルムが使用できる。ポリエチレンナフタレート、ポリアミドなどの高強度支持体を用いることが好ましい。また必要に応じ、磁性面とベース面の表面粗さを変えるため特開平3-224127に示されるような積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。また本発明の支持体としてアルミまたはガラス基板を適用することも可能である。

【0056】本発明の目的を達成するには、支持体としてWYKO社製の表面粗さ計TOPO-3Dで測定した中心面平均表面粗さRaは4.0nm以下、好ましくは2.0nm以下のものを使用する必要がある。これらの支持体は単に中心面平均表面粗さが小さいだけではなく、0.5μm以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはCa, Si, Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機粉末があげられる。支持体の最大高さRmaxは1μm以下、十点平均粗さRzは0.5μm以下、中心面山高さRpは0.5μm以下、中心面谷深さRvは0.5μm以下、中心面面積率Srは10%以上、90%以下、平均波長λaは5μm以上、300μm以下が好ましい。所望の電磁変換特性と耐久性を得るために、これら支持体の表面突起分布をフィラーにより任意にコントロールできるものであり、0.01~1μmの大きさのもの各々を0.1mm²あたり0~2000個の範囲でコントロールすることができる。

【0057】本発明に用いられる支持体のF-5値は好ましくは5~50Kg/mm²(=49~490MPa)、また、支持体の100°C30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80°C30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は5~100Kg/mm²(=49~980MPa)、弾性率は10.0~2000Kg/mm²(=0.98~19.6GPa)が好ましい。温度膨張係数は10⁻⁴~10⁻⁵/°Cであり、好ましくは10⁻⁵~10⁻⁶/°Cである。湿度膨張係数は10⁻⁴/RH%以下であり、好ましくは10⁻⁵/RH%以下である。これらの熱特性、寸法特性、機械強度特性は支持体の面内各方向に対し10%以内の差ではほぼ等しいことが好ましい。

【0058】【製法】本発明の磁気記録媒体の磁性塗料

を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれてもかまわない。本発明に使用する磁性粉末、非磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術を一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニーダを用いる場合は磁性粉末または非磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部(ただし全結合剤の30%以上が好ましい)および磁性粉末100部に対し15~500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338、特開平1-79274に記載されている。また、磁性層液および非磁性層液を分散させるにはガラスピースを用いることができるが、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。

【0059】本発明で重層構成の磁気記録媒体を塗布する場合、以下のような方式を用いることが好ましい。第一に磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層を塗布し、下層がウェット状態のうちに特公平1-46186や特開昭60-238179、特開平2-265672に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法。第二に特開昭63-88080、特開平2-17971、特開平2-265672に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する方法。第三に特開平2-174965に開示されているバックアッププロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する方法である。なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174や特開平1-236968に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471に開示されている数値範囲を満足する必要がある。本発明の構成を実現するには下層を塗布し乾燥させたのち、その上に磁性層を設ける逐次重層塗布を用いてもむろんかまわず、本発明の効果が失われるものではない。ただし、塗布欠陥を少なくし、ドロップアウトなどの品質を向上させるた

めには、前述の同時重層塗布を用いることが好ましい。
【0060】ディスクの場合、配向装置を用いず無配向でも十分に等方的な配向性が得られることがあるが、コバルト磁石を斜めに交互に配置すること、ソレノイドで交流磁場を印加するなど公知のランダム配向装置を用いることが好ましい。六方晶フェライトは、一般的に面内および垂直方向の3次元ランダムになりやすいが、面内2次元ランダムとすることも可能である。また異極対向磁石など公知の方法を用い、垂直配向とすることで円周方向に等方的な磁気特性を付与することもできる。特に高密度記録を行う場合は垂直配向が好ましい。また、スピンドルコートを用い円周配向としてもよい。

【0061】磁気テープの場合はコバルト磁石やソレノイドを用いて長手方向に配向する。乾燥風の温度、風量、塗布速度を制御することで塗膜の乾燥位置を制御できる様にすることが好ましく、塗布速度は20m/分～1000m/分、乾燥風の温度は60°C以上が好ましい、また磁石ゾーンに入る前に適度の予備乾燥を行うこともできる。カレンダー処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールまたは金属ロールで処理するが、特に両面磁性層とする場合は金属ロール同志で処理することが好ましい。処理温度は、好ましくは50°C以上、さらに好ましくは100°C以上である。線圧力は好ましくは200kg/cm ($\approx 196 \text{ kN/m}$) 以上、さらに好ましくは300kg/cm ($\approx 294 \text{ kN/m}$) 以上である。

【0062】[物理特性] 本発明になる磁気記録媒体の磁性層厚みは、0.01～0.5μmが好ましく、残留磁束密度×磁性層厚みが、5～200mT・μmが好ましい。抗磁力Hcは1800～5000エルステッド ($\approx 144 \sim 400 \text{ kA/m}$) が好ましく、1800～3000エルステッド ($\approx 144 \sim 240 \text{ kA/m}$) が更に好ましい。抗磁力の分布は狭い方が好ましく、SFD (スイッチング・フィールド・ディストリビューション) およびSFD_rは0.6以下が好ましい。

【0063】磁気ディスクの場合、角形比 (SQ) は2次元ランダムの場合、通常、0.55～0.67で、好ましくは0.58～0.64、3次元ランダムの場合は0.45～0.55が好ましく、垂直配向の場合は垂直方向に通常、0.6以上、好ましくは0.7以上、反磁界補正を行った場合は通常、0.7以上、好ましくは0.8以上である。2次元ランダム、3次元ランダムとも配向度比は0.8以上が好ましい。2次元ランダムの場合、垂直方向の角形比、垂直方向のB_rおよび垂直方向のH_cは面内方向の0.1～0.5倍以内とすることが好ましい。磁気テープの場合、角形比 (SQ) は0.7以上、好ましくは0.8以上である。

【0064】本発明の磁気記録媒体のヘッドに対する摩擦係数は温度-10～40°C、湿度0～95%の範囲に

おいて通常0.5以下、好ましくは0.3以下、表面固有抵抗は好ましくは磁性面 $10^4 \sim 10^{12} \text{ オーム/s}$ q、帯電位は-500V～+500Vが好ましい。磁性層の0.5%伸びでの弹性率は面内各方向で好ましくは100～2000Kg/mm² ($\approx 980 \sim 19600 \text{ N/mm}^2$) 、破断強度は好ましくは10～70Kg/mm² ($\approx 98 \sim 686 \text{ N/mm}^2$) 、磁気記録媒体の弹性率は面内各方向で好ましくは100～1500Kg/mm² ($\approx 980 \sim 14700 \text{ N/mm}^2$) 、残留のびは好ましくは0.5%以下、100°C以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下である。磁性層のガラス転移温度 (110Hzで測定した動的粘弹性測定の損失弹性率の極大点) は50°C以上120°C以下が好ましく、下層のそれは0°C～100°Cが好ましい。損失弹性率は $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4 \text{ N/cm}^2$ の範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向で10%以内でほぼ等しいことが好ましい。磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは100mg/m²以下、さらに好ましくは10mg/m²以下である。塗布層が有する空隙率は下層、上層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方が良い場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるディスク媒体では空隙率が大きい方が走行耐久性は好ましいことが多い。
【0065】磁性層の表面をWYKO社製の表面粗さ計TOPO-3Dで測定した中心面平均表面粗さR_aは好ましくは5.0nm以下、更に好ましくは4.0nm以下、特に好ましくは3.5nm以下である。磁性層の最大高さR_{max}は0.5μm以下、十点平均粗さR_zは0.3μm以下、中心面山高さR_pは0.3μm以下、中心面谷深さR_vは0.3μm以下、中心面面積率S_rは20%以上、80%以下、平均波長λ_aは5μm以上、300μm以下が好ましい。磁性層の表面突起は0.01～1μmの大きさのものを0～2000個の範囲で任意に設定することが可能であり、これにより電磁変換特性、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロールや磁性層に添加する粉体の粒径と量、カレンダー処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。カールは±3mm以内とすることが好ましい。本発明の磁気記録媒体は、目的に応じ下層と上層でこれらの物理特性を変えることができる原因是容易に推定されることである。例えば、上層の弹性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に下層の弹性率を上層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。
【0066】

【実施例】以下に、実施例を用いてさらに本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、「部」は特に言及しない限り「質量部」を意味する。

【0067】<六方晶系フェライト磁性体の生成>

実施例A1

六方晶系フェライト製造原料の基本処方として、各種の化合物を酸化物換算で以下の様に秤量した。

【0068】

B ₂ O ₃	4.7モル	10
BaCO ₃	10.0モル	
Fe ₂ O ₃	11.3モル	
CoCO ₃	0.56モル	
ZnO	0.50モル	
Nb ₂ O ₅	0.12モル	

【0069】B₂O₃を除く組成物を120°Cのクエン酸に溶解させ、約200°Cに保ち原料を均一に混合させ、450°Cで加水分解した。さらに空気中600°Cで焼成し遊離の炭素を除去した。B₂O₃を加え、粉末ミキサーにて十分混合した後、攪拌機の付属したP t - R h製ルツボに入れ1300~1350°Cで2時間溶融し、回転しているステンレス製冷却双ロール間に噴出させて非晶質体を得て、粉碎処理を行った。次いで非晶質体をセラミック容器に2cm厚にひろげ、650°Cに保持した電気炉中に搬送し2時間保持後、850°Cに保持した電気炉中にただちに搬送し3時間保持した。その後、室温の金属製ホッパーに処理物を投入し、冷却し結晶粉末を得た。該結晶粉末を遊星ミルにより粉碎し2mol/1の酢酸水溶液に浸漬し、80°C、5時間保持しガラス成分を除去し、ろ別し微結晶を回収した。回収した微結晶を多量のイオン交換水で水洗した。次いで、このようにして得られた磁性粉300gを3000mlの水中によく分散させてスラリーとした。さらにA1を含む塩化物を、未処理磁性粉100部に対して4部調合して上記スラリーに添加した。スラリーを十分攪拌した後、前記の塩化物に対して1.5倍等量のアンモニア水を添加し沈*

*着させた。得られた沈殿物を、濾別、多量のイオン交換水で水洗、乾燥、熱処理、マーラーによる圧密処理の順で処理して磁性粉を得た。

【0070】実施例A2

上記実施例A1の基本処方を用い、実施例A1と同様にしてガラス成分を除去し、ろ別し微結晶を回収した。回収した微結晶を多量のイオン交換水で水洗し、水中によく分散させてスラリーとした。さらにA1を含む塩化物を、未処理磁性粉100部に対して4部調合して上記スラリーに添加した。スラリーを十分攪拌した後、A1の塩化物に対して1.5倍等量のアンモニア水を添加し沈着させた。次いでA1を沈着させたスラリーを十分攪拌し、Yを含む塩化物を磁性粉100部に対して2部調合して、上記スラリーに添加した。スラリーを十分攪拌した後、Yの塩化物に対して1.5倍等量のアンモニア水を添加し沈着させた。得られた沈殿物を、濾別、多量のイオン交換水で水洗、乾燥、熱処理の順で処理して磁性粉を得た。

【0071】比較例H1

20 水洗に地下水を用い水洗レベルを変更した以外は実施例A1と同様にして磁性粉を得た。

比較例H2

水洗に地下水を用い水洗レベルを変更し、表面処理を施さずにマーラーで圧密処理を行った以外は実施例A1と同様にして磁性粉を得た。

【0072】上記得られた各磁性粉をX線回折法で解析するとマグネットプランバイト構造を示した。強磁性粉末を透過型電子顕微鏡観察し、平均粉体サイズを測定した。また、前記方法により水溶性カチオン量及び水溶性アニオン量を求めた。更に、窒素中250°Cで30分脱水し、カンターソープ（カンタークロム社製）を使用して BET1点法で比表面積を測定した。磁気特性は振動試料型磁力計（東英工業製）を使用して印加磁界800kA/mで測定した。得られた結果を表1に示す。

【0073】

【表1】

	平均 板厚 nm	平均板 状比	S _{BET}	σ_s	Hc	水溶性アニオン(ppm)						水溶性カチオン(ppm)			鉄錯体 形成量 ppm	pH	
						Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	総和	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	総和		
実施例 A1	23.5	3.7	78.0	49.3	180	5	1	0	3	0	9	0	0	1	1	7	7.9
実施例 A2	24.9	3.8	67.5	48.8	178	10	2	0	3	0	15	2	0	1	3	8	7.4
比較例 H1	24.5	3.6	67.0	47.9	179	132	0	0	35	0	167	117	1	2	120	8	6.5
比較例 H2	25.1	3.4	68.0	48.2	177	183	0	0	46	0	229	165	2	3	170	12	7.5

【0074】磁気記録媒体の作成

上記得られたバリウムフェライトを用いて磁気テープを以下のように作成した。

※

※実施例1、2、比較例1、2

<塗料の作製>実施例中、「部」との表示は「重量部」を示す。

磁性液処方

バリウムフェライト（表2に記載）

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体

100部

12部

23

24

(-SO ₃ K基を1×10 ⁻⁴ eq/g含有、重合度：300)	
ポリエステルポリウレタン樹脂	4部
(ネオベンチルグリコール/カブロラクトンポリオール/MDI =0.9/2.6/1、-SO ₃ Na基:1×10 ⁻⁴ eq/g含有)	
)	
フェニルfosfon酸	3部
α-アルミナ(平均粒子径:0.15μm)	2部
カーボンブラック(平均粒子径:7nm)	5部
ブチルステアレート	2部
ステアリン酸	3部
メチルエチルケトン	125部
シクロヘキサン	125部

【0075】

非磁性液処方	
針状ヘマタイト	80部
(S _{ET} : 55m ² /g、 平均長軸長: 0.10μm、平均針状比: 7、 pH: 8.8、アルミ処理: Al ₂ O ₃ として1質量%)	
カーボンブラック	20部
(平均粒子径: 17nm、 DBP吸油量: 80ml/100g、 S _{ET} : 240m ² /g、pH 7.5)	

結合剤樹脂	
塩化ビニル共重合体	12部
(-SO ₃ K基を1×10 ⁻⁴ eq/g含有、重合度: 300)	
ポリエステルポリウレタン樹脂	5部
(ネオベンチルグリコール/カブロラクトンポリオール/MDI =0.9/2.6/1、-SO ₃ Na基: 1×10 ⁻⁴ eq/g含有)	
フェニルfosfon酸	3部
ブチルステアレート	3部
ステアリン酸	3部
メチルエチルケトンとシクロヘキサン1:1混合溶剤	280部

【0076】上記の磁性液処方及び非磁性液処方のそれについて、顔料、ポリ塩化ビニル、フェニルfosfon酸と処方量の50質量%の各溶剤をニーダーで混練したのち、ポリウレタン樹脂と残りの成分を加えてサンドグラインダーで分散した。得られた分散液にイソシアネートを非磁性液には15部、磁性液には14部を加え、さらにそれぞれにシクロヘキサン30部を加え、1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0077】得られた下層非磁性層用の塗布液を厚さ7μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に乾燥後の厚さが1.5μmとなるように塗布し、さらにその直後下層非磁性層用塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに、磁性層形成用塗布液の塗布量を制御することで所定の磁性層厚みとなるように湿式同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに配向装置を通過させ長手配向した。この時の配向磁石は希土類磁石(表面磁束500m

T)を通過させた後、ソレノイド磁石(磁束密度500mT)中を通過させ、ソレノイド内で配向が戻らない程度まで乾燥し、さらに磁性層を乾燥し巻き取った。その後、金属ロールより構成される7段カレンダーでロール温度を90°Cにしてカレンダー処理を施して、ウェッブ状の磁気記録媒体を得、それを8mm幅にスリットして8mmビデオテープのサンプルを作成した。振動試料型磁力計を使用しサンプルの磁気特性を外部磁界800kA/mで配向方向に平行に測定した。さらに表面粗さ、電磁変換特性を測定した。また、3.8mm幅にスリットしてDDSカートリッジテープのサンプルを作成した。

【0078】<テープの評価>電磁変換特性(出力、C/N)の測定法は次の方法によった。データー記録用8ミリデッキにMIGヘッド(ヘッドギャップ0.2μm、トラック幅17μm、飽和磁束密度1.5T、アジマス角20°)と再生用MRヘッド(SALバイアス、MR素子はFe-Ni、トラック幅6μm、ギャップ長

0.2 μm、アジマス角20°)を搭載した。MIGヘッドを用いて、テープとヘッドの相対速度を10.2m/秒とし、1/2 Tb ($\lambda = 0.5 \mu m$)の入出力特性から最適記録電流を決めこの電流で信号を記録し、MRヘッドで再生した。C/Nは再生キャリアのピークから消磁ノイズまでとし、スペクトルアナライザーの分解能バンド幅は100kHzとした。比較例1のテープに対する特性で表わした。

【0079】表面粗さは、WYKO社(USアリゾナ州)製の光干渉3次元粗さ計「TOPO-3D」を使用し250μm角の試料面積を測定した。測定値の算出にあたっては、傾斜補正、球面補正、円筒補正等の補正をJIS-B601に従って実施し、中心面平均表面粗さRaを表面粗さの値とした。

室温における摩擦係数(μ値)：磁性層面の1バス目の摩擦係数(RT μ1)及び100バス目の摩擦係数(RT μ100)

10

* 4mmφのSUS420Jに180度の角度で8mmテープを渡し、荷重10g、秒速18mmで摺動させて、オイラーの式に基づいて摩擦係数を求めた。 $\mu = (1/\pi) \ln (T_2/10)$ T2は摺動抵抗値(g)。測定は繰り返し100バスまで行い、1バス目の摩擦係数μ1と100バス目の摩擦係数μ100を求めた。60°C90%RH、1週間保存後の磁性層面の1バス目の摩擦係数(60°C90% μ1)も上記と同様に求めた。ガイドポールの汚れは、DDSドライブでカートリッジを5巻走行後の磁性層面タッチのガイドポールの汚れを評価した。ガイドポールの汚れを目視観察し、ティッシュで拭き取りその汚れを官能評価した。評価は5段階とし、1が汚れは少、数字が多いほどが汚れが多く、最も汚れが多いと5と、1~5点で評価した。

【0080】

【表2】

*

試料	使用磁性体	Hc (kA/m)	SQ	SFD	磁性層厚 δ(μm)	Br·δ (mT·μm)	表面粗さ (nm)	RT μ1	RT μ100	60°C90% μ1	出力 (dB)	C/N (dB)	ガイド ポールの 汚れ
実施例1	実施例A1	184	0.60	0.56	0.16	12.9	2.6	0.26	0.26	0.28	0.2	0.3	1
実施例2	実施例A2	183	0.58	0.57	0.15	13.3	2.6	0.25	0.25	0.28	0.2	0.2	1
比較例1	比較例H1	181	0.57	0.59	0.16	12.9	2.7	0.26	0.27	0.33	0.0	0.0	4
比較例2	比較例H2	180	0.56	0.61	0.16	12.8	2.8	0.26	0.27	0.38	-0.1	-0.1	5

【0081】

【発明の効果】以上のように、本発明による六方晶系フェライト粉粒子は、水溶性イオン量が所定に低減されているため、これを磁気記録媒体に用いた場合、NaCl、CaCl₂、脂肪酸金属塩等の塩の析出が少なく、

高温高湿保存後でも安定な摩擦係数を有し、ガイドポールの汚れが少なく、保存性に優れる。また、その電磁変換特性において、汚れ付着に起因するDO(ドロップアウト)、MP(ミッシングパルス)が少なくなることが期待できる。